

DERWENT-ACC-NO: 1990-250047

DERWENT-WEEK: 199033

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nonlinear optical material compsn. used in
displays -
comprises photosensitive resin and organic cpd.
exhibiting nonlinear optical characters

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD [MATU]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0332868 (December 27, 1988)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|----------------|--------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC | | |
| JP 02173729 A | July 5, 1990 | N/A |
| 000 N/A | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|-------------------|-----------------|----------------|
| APPL-DATE | | |
| JP 02173729A | N/A | 1988JP-0332868 |
| December 27, 1988 | | |

INT-CL (IPC): C08F002/48, G02F001/35, G03F007/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02173729A

BASIC-ABSTRACT:

A nonlinear optical material compsn. comprises an organic cpd.
exhibiting
nonlinear optical characteristics and a photosensitive resin compsn.
contg.
polyfunctional acrylate monomer, organic polymer binder and
photopolymerisation
initiator.

Organic polymer binder consists pref. of a copolymer of unsatd.
organic cpd.
such as acrylic acid, methacrylic acid, etc. and unsatd. organic
acid ester
cpd. such as methyl acrylate, ethyl methacrylate, benzyl
methacrylate, etc.
Photopolymerisation initiator is pref. halomethyloxadiazole system

cpd. or/and
halomethyl-s-triazine system cpd.

A method of making optical thin film comprises coating the nonlinear optical material compsn. onto a base plate, drying the organic cpd. exhibiting nonlinear optical characteristics in an aligned state, and then immobilising it by irradiating ultraviolet rays to it. Polyfunctional (metha)acrylate monomer is e.g. tetramethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, etc. Hexamethyloxadiazole cpd. is e.g. 2-trichloromethyl-5-styryl-1,3,4-oxadiazole. Halomethyl-s-triazine cpd. is e.g. 2,4-bis-(trichloromethyl)-6-p-methoxystyryl-s-triazine. Organic cpd. exhibiting nonlinear optical characteristics is e.g. p-nitroaniline, 2-methyl-4-nitroaniline, etc.. The concn. of the organic cpd. in total solid component consisting of the organic cpd. and a photosensitive resin is pref. 5-60 wt.%.

USE/ADVANTAGE - The nonlinear optical material compsn. is useful for display by a combination of various optical elements such as photoswitch, photomemory, etc. and semiconductor laser. The material compsn. has excellent nonlinear optical characteristics, undergoes little light damage and can be easily patterned.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NONLINEAR OPTICAL MATERIAL COMPOSITION DISPLAY COMPRISE
PHOTOSENSITISER RESIN ORGANIC COMPOUND EXHIBIT NONLINEAR
OPTICAL
CHARACTER

DERWENT-CLASS: A14 A89 G06 L03 P81 P84 V07

CPI-CODES: A08-C01; A08-C07; A12-L02; A12-L03; G06-C06; G06-D06;
G06-D07;
G06-F03B; G06-F03C; G06-F03D; L03-D01D;

EPI-CODES: V07-G15; V07-K; V07-K01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0211 0224 0231 0359 3152 1169 1176 1239 2016 2020 2194
 2198 2285
 2297 2300 2386 2419 2493 2602 2718 3279 2743 2805 2835 2851 0411 0495
 3006 0537
 0418 0502 3027 0544 0600 0488 0489 1384 1410 1411
 Multipunch Codes: 014 034 04- 055 059 074 075 076 081 082 130 132 133
 135 137
 231 27& 273 341 353 359 402 408 409 42- 431 44& 473 477 48- 524 541
 58& 59& 610
 623 627 649 658 721 722 014 034 04- 055 059 074 075 076 077 081 082
 130 132 133
 135 137 231 27& 273 341 353 359 402 408 409 42- 431 44& 473 477 48-
 524 541 58&
 59& 610 623 627 649 658 721 722 014 034 04- 055 059 074 075 076 077
 081 083 130
 132 133 135 137 231 27& 273 341 353 359 402 408 409 42- 431 44& 473
 477 48- 524
 541 58& 59& 610 623 627 649 658 721 722 014 034 04- 055 059 074 075
 077 081 083
 130 132 133 135 137 231 27& 273 341 353 359 402 408 409 42- 431 44&
 473 477 48-
 524 541 58& 59& 610 623 627 649 658 721 722 014 034 04- 055 059 074
 075 076 077
 081 085 130 132 133 135 137 231 27& 273 341 353 359 402 408 409 42-
 431 44& 473
 477 48- 524 541 58& 59& 610 623 627 649 658 721 722 014 034 04- 055
 059 074 075
 077 081 085 130 132 133 135 137 231 27& 273 341 353 359 402 408 409
 42- 431 44&
 473 477 48- 524 541 58& 59& 610 623 627 649 658 721 722 014 034 04-
 055 059 074
 081 104 130 132 133 135 137 155 157 231 27& 273 28& 341 353 359 402
 408 409 42-
 431 44& 473 477 48- 524 541 58& 59& 610 623 627 649 658 721 722

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-108252
 Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-193642

PAT-NO: JP402173729A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02173729 A

TITLE: COMPOSITION FOR NONLINEAR OPTICAL MATERIAL AND
PRODUCTION OF THIN OPTICAL FILM

PUBN-DATE: July 5, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIMIZU, TOKIHIKO

SONODA, NOBUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63332868

APPL-DATE: December 27, 1988

INT-CL (IPC): G02F001/35, C08F002/48 , G03F007/027

US-CL-CURRENT: 427/517

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the conversion efficiency of SHG and to form patterned films with high fineness by combining a photosensitive resin and an org. compd. having a nonlinear optical characteristic.

CONSTITUTION: This compsn. for the nonlinear optical material contains the photosensitive resin and the org. compd. which exhibits the nonlinear optical characteristic. The photosensitive resin in this case contains a multifunctional acrylate monomer, an org. polymer binder and at least one kind of the photopolymn. initiator selected from a halomethyloxadiazole compd. and halomethyl-s-triazine compd. The compsn. of the nonlinear optical

material is applied on a substrate and is dried in the state of orienting the org. compd. exhibiting the nonlinear optical characteristic. The compsn. is then irradiated with UV rays through a photolithographic mask having prescribed patterns and is immobilized by the polymn. of the photosensitive resin to form the thin optical films. The high second harmonic wave generating (SHG) intensity and high conversion efficiency is obtd. in this way.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-173729

⑤ Int. Cl.⁹G 02 F 1/35
C 08 F 2/48
G 03 F 7/027

識別記号

5 0 4
MD J
5 0 2

庁内整理番号

7348-2H
8215-4J
7124-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)7月5日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 非線形光学材料組成物および光学薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭63-332868

⑰ 出 願 昭63(1988)12月27日

⑱ 発 明 者 清 水 時 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 園 田 信 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非線形光学材料組成物および光学薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 感光性樹脂と非線形光学特性を示す有機化合物とを含有する材料組成物であって、前記感光性樹脂が多官能アクリレートモノマーと、有機重合体結合剤と、光重合開始剤とを含有する組成であることを特徴とする非線形光学材料組成物。

(2) 有機重合体結合剤が、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和有機酸化合物と、メチルアクリレート、エチルメタアクリレート、ベンジルメタクリレート等の不飽和有機酸エステル化合物をモノマーとした共重合物とからなることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料組成物。

(3) 光重合開始剤が、ハロメチルオキサジソール系化合物及びハロメチル-s-トリアジン系化合物から選択された少なくとも一種からなることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料組成物。

(4) 請求項1の非線形光学材料組成物を基板上に塗布し、非線形光学特性を示す有機化合物を配向状態で乾燥させ、次に紫外線を照射して固定化させることを特徴とする光学薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光スイッチ、光メモリなどの各種光素子及び半導体レーザーとの組合せによるディスプレイに利用することができる非線形光学材料組成物及び光学薄膜の製造方法に関する。

従来の技術

非線形光学材料は、その第二高調波発生(SHG)、第三高調波発生(THG)など、光の周波数変換機能を利用して光スイッチや光メモリへの展開が考えらる。特に有機非線形光学材料は従来の無機強誘電体結晶に比べて、非線形光学定数があること、応答が速いことなどの特長があるので、光学素子の実用化を目指して活発に研究開発が進められている。

発明が解決しようとする課題

特にSHG効果は、 π 電子共役系を有する有機化合物で電子供与性(ドナー性)及び電子吸引性(アクセプター性)の置換基を持つものが大きいことが分かっているが、分子の双極子モーメントが大きくなると結晶生成時にこの双極子モーメントを打ち消し合うような分子配列が安定となり、このため反転対称性を有する結晶はSHG不活性となる。パラニトロアニリン(PNA)は、この代表例である。さらに結晶を光学素子として利用するためには大きな単結晶を作るか、結晶粉末を利用するかのいずれであるがいずれにおいても実用化を困難にしている。従って一部において樹脂中に非線形材料を分散または、溶解したものが提案されているが高温成膜のために配向乱れを生じたりパターン成膜ができない等十分ではない。

本発明は、上記従来技術の課題に鑑みこれを解決した非線形光学材料及び成膜方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は、感光性樹脂と非線形光学特性を示す

る多官能アクリレート、メタクリレートモノマーと、耐熱性、耐薬品性等の化学的特性及び表面硬度、体積収縮度等の機械的特性などを付与するための有機重合体結合剤、及びハロメチルオキサジアゾール系化合物、ハロメチル-s-トリアジン系化合物単独又は、複合物からなる光重合開始剤を含む基本組成を用いることができる。多官能アクリレート、メタクリレートモノマーの具体例としては、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、等が挙げられモノマーの他にプレポリマー、即ち2量体、3量体も有効である。又他の不飽和カルボン酸例えば

有機化合物とを含有する非線形光学材料組成物であって、前記感光性樹脂が多官能アクリレートモノマーと、有機重合体結合剤と、ハロメチルオキサジアゾール系化合物及びハロメチル-s-トリアジン系化合物から選択された少なくとも一種からなる光重合開始剤とを含有する組成物である。

また、基板上に上記非線形光学材料組成物を塗布し非線形光学特性を示す有機化合物を配向状態で乾燥させ、次に所定のパターンのフォトリソマスクをかいして紫外線を照射し感光性樹脂の重合により固定化させ光学薄膜を形成するものである。

作用

感光性樹脂と非線形光学特性を有する有機化合物の複合によりSHG変換効率を高め、且つ高解像度なパターン成膜を可能にした非線形光学材料及び光学薄膜が得られる。

実施例

以下に、本発明の実施例を説明する。

上記本発明の感光性樹脂としては、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物の一つであ

イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル化合物も有効である。有機重合体結合剤としては、アクリレートモノマーと相溶性のあるアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和有機酸化合物とメチルアクリレート、エチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等の不飽和有機酸エステルをモノマーとした共重合物が挙げられる。カルボキシル基等の酸性基を持つと水溶性現像を可能とし有機溶剤現像と比較して経済性、安全性の面で有効である。

ハロメチルオキサジアゾール系化合物の光重合開始剤の具体的な化合物例としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。ハロメチル-s-トリアジン系化合物の光重合開始剤の具体的な化合物例としては2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-

s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1,3-ブタジエニル)-s-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-(2-メトキシエチル)-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、等が挙げられる。さらに本発明の光重合性組成物に、遊離基生成剤すなわち光重合開始剤との併用により光重合速度を増大させる増感剤が選択される。その具体的例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、

又、非線形光学特性を示す有機化合物と感光性樹脂からなる全固形成分中の有機化合物濃度は、5 wt%から60 wt%が良好であった。

5%未満及び61%以上では変換効率が低下した。

次に成膜方法としては、平滑な基板上にスピンコーター、ロールコータ等で塗布し40℃以下の温度で5分以内に急速乾燥した。乾燥法の一例としては、真空乾燥が挙げられる。この乾燥工程中に非線形光学特性を示す有機化合物が感光樹脂中の重合結合材の側鎖に配位配向する。この乾燥膜に365nm～405nmの波長からなる紫外線を所定の場所に酸素を遮断しながら照射し感光性モノマーを重合し有機化合物を配向状態で固定化する。紫外線未照射部は、炭酸ナトリウム水溶液でアルカリ現像しパターンを形成する。また配向の規制力を強めるには電場また磁場を併用することによりより効果が得られた。電場としては電界強度がDC0.1V/μm～10V/μm、磁場としては10Kガウス～1Gガウスの条件下で行っ

2-t-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516公報記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

非線形光学特性を示す有機化合物の具体的な例としては、p-ニトロアニリン、4-ジメチルアミノ-4-ニトロスチルベン等単独結晶では反転対称中心を有しSHGを示さないものから2-メチル-4-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロ-N-メチルアニリン、3-(N-アセトアミノ)-4-(N-ジメチルアミノ)ニトロベンゼン等のニトロアニリン誘導体、その他2-置換5-ニトロピリジン誘導体等が挙げられる。

た。

以下実施例について更に詳述する。

基板として中性洗剤、水洗、イソプロピルアルコール・フロン洗浄したSiO₂で導波路が形成されている基板を用い、感光性樹脂として下記に示す組成の物を用いた。

・ベンジルメタクリレート・メタクリル酸共重合物(73/23モル比) ; 30 gr

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート、 ; 7.7 gr

・4-[p-N,N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン ; 0.3 gr

・ハイドロキノンモノメチルエーテル ; 0.01 gr

・エチルセルソルブアセテイト ; 62 gr

上記の感光性樹脂とp-ニトロアニリンにエチルセルソルブアセテイトを加えて溶解し溶液を作成した。溶液の組成の重量比は、樹脂:p-ニトロアニリン:溶媒=15:10:75とした。

次に、その溶液をスピナーでガラス基板上に塗布し20℃の温度で0.1 Torr以下の真空度で2分間乾燥し、厚み10 μ m薄膜を形成した。次に高圧水銀ランプを用いて、窒素雰囲気中で20 mJ/cm^2 の近紫外光を導波路部にマスクを通して照射し樹脂を光硬化した。また未露光部は1%炭酸ナトリウム水溶液で現像水洗除去した。次にNd:YAGレーザー(1064 nm)を用いてSHG強度(532 nm)を本発明の薄膜(A)と尿素の結晶(B)及びP-ニトロアニリン結晶(C)と比較した。その結果を表-1に示す。

表-1

| | SHG 相対強度 |
|-----|----------|
| (A) | 22 |
| (B) | 1 |
| (C) | 0 |

以上の結果からわかるようにP-ニトロアニリンの様な反転対称中心を持つ結晶でも本発明は、高SHG強度と高変換効率30%を示した。

また60℃の高温下の連続使用においても安定した特性を示した。その他の材料組成物においても同様な結果が得られた。

発明の効果

本発明は、非線形光学特性が優れ、光損傷が少なく、容易にバターニングが出来るので、光スイッチ、光メモリなどの各種光素子及び半導体レーザーとの組合せによるディスプレイに利用でき、その実用的効果は大きい。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名